

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-187684

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>C 03 B 8/04  
20/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全9頁)

(21)出願番号 特願平5-330740

(22)出願日 平成5年(1993)12月27日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 藤原 誠志

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

(72)発明者 小峯 典男

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

(72)発明者 神保 宏樹

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

最終頁に続く

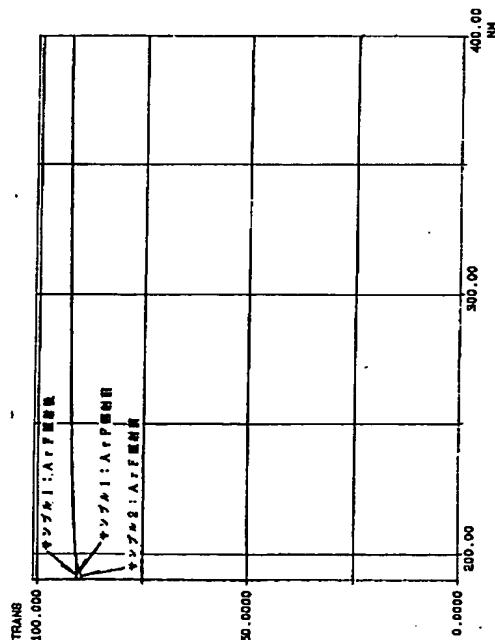
(54)【発明の名称】石英ガラスの製造方法及びそれにより製造された

石英ガラス

## (57)【要約】

【目的】紫外光照射による透過率低下を抑えるのに必要な量の水素分子を含有し、泡・異物・歪・脈理等含まず、光学的に均質で紫外線耐久性を有する石英ガラスの製造方法を提供する。

【構成】「最外部を除く複数の燃焼用リング状管から噴出させる酸素ガス及び水素ガスの割合」を理論当量比及び「最外部の燃焼用リング状管とその内部の燃焼用円状管から噴出させる酸素ガス及び水素ガスの割合」と比較して水素過剰とする。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 中心部に配置されSi化合物ガスを噴出する原料用円状管と、これの周囲に同心円状に配置され酸素ガスおよび水素ガスを噴出する複数の燃焼用リング状管と、最外部の燃焼用リング状管の内部に配置され酸素を噴出する複数の燃焼用円状管とを有するバーナにより、Si化合物ガスと酸素ガスと水素ガスとを噴出し、ターゲット上に石英ガラス粉を堆積しガラス化させ、インゴットを形成する石英ガラスの製造方法において、「最外部を除く複数の燃焼用リング状管から噴出させる酸素ガスおよび水素ガスの割合」を、理論当量比および「最外部の燃焼用リング状管とその内部の燃焼用円状管から噴出させる酸素ガスおよび水素ガスの割合」と比較して水素過剰とすることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【請求項2】 中心部に配置されSi化合物ガスを噴出する原料用円状管と、これの周囲に同心円状に配置され酸素ガスおよび水素ガスを噴出する複数の燃焼用リング状管と、最外部の燃焼用リング状管の内部に配置され酸素を噴出する複数の燃焼用円状管とを有するバーナにより、Si化合物ガスと酸素ガスと水素ガスとを噴出し、ターゲット上に石英ガラス粉を堆積しガラス化させ、インゴットを形成する石英ガラスの製造方法において、「最外部を除く複数の燃焼用リング状管から噴出させる酸素ガスおよび水素ガスの割合」を理論当量比と比較して水素過剰とし、「最外部の燃焼用リング状管とその内部の燃焼用円状管から噴出させる酸素ガスおよび水素ガスの割合」を理論当量比と比較して同等または酸素過剰とすることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の石英ガラスの製造方法において、原料用円状管からSi化合物ガスを噴出させるときにキャリアガスとして水素ガスを用いることを特徴とする石英ガラスの製造方法。

【請求項4】 請求項1または請求項2に記載の石英ガラスの製造方法により製造した石英ガラスにおいて、波面収差のRMS値がパワー成分補正後に0.02λ以下であることを特徴とする石英ガラス。

【請求項5】 請求項1または請求項2に記載の石英ガラスの製造方法により製造した石英ガラスにおいて、一方向の屈折率の均質性がパワー成分補正なしで $\Delta n \leq 2 \times 10^{-6}$ であることを特徴とする石英ガラス。

【請求項6】 請求項5に記載の石英ガラスを用いた石英ガラス部材において、前記一方向を光軸方向とすることを特徴とする石英ガラス光学部材。

【請求項7】 請求項1または請求項2に記載の石英ガラスの製造方法により製造した石英ガラスにおいて、一方向の断面の屈折率分布の極値がひとつで中央対称であることを特徴とする石英ガラス。

【請求項8】 請求項7に記載の石英ガラスを用いた石英ガラス部材において、前記一方向の断面が入射光軸を含む断面であることを特徴とする石英ガラス光学部材。

【請求項9】 請求項1または請求項2に記載の石英ガラスの製造方法により製造した石英ガラスにおいて、365nm, 248nm, 193nmにおいて10mm内部透過率が99.9%を超えることを特徴とする石英ガラス。

【請求項10】 請求項1または請求項2に記載の石英ガラスの製造方法により製造した石英ガラスにおいて、KrFエキシマレーザを400mJ/cm<sup>2</sup>·pulseで10<sup>6</sup>pulse照射した後、248nmにおける10mm内部透過率が99.9%を超えることを特徴とする石英ガラス。

10 【請求項11】 請求項1または請求項2に記載の石英ガラスの製造方法により製造した石英ガラスにおいて、ArFエキシマレーザを100mJ/cm<sup>2</sup>·pulseで10<sup>6</sup>pulse照射した後、193nmにおける10mm内部透過率が99.9%を超えることを特徴とする石英ガラス。

【請求項12】 請求項1または請求項2に記載の石英ガラスの製造方法により製造した石英ガラスにおいて、水素濃度 $5 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>3</sup>以上であり、中央部の方が周辺部より高い水素濃度を持つことを特徴とする石英ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 20 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は石英ガラスの製造方法に関するものであり、特に、紫外線レーザ全般に使用される光学部材用の合成石英ガラスの製造方法及びそれにより製造された石英ガラスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、シリコン等のウエハ上に集積回路の微細パターンを露光・転写する光リソグラフィー技術においては、ステッパーと呼ばれる露光装置が用いられている。このステッパーの光源は、近年のLSIの高集積化とともにあってg線(436nm)からi線(365nm)、さらにはKrF(248nm)やArF(193nm)エキシマレーザへと短波長化が進められている。

【0003】 一般に、ステッパーの照明系あるいは投影レンズとして用いられる光学ガラスは、1線よりも短い波長領域では光透過率が低下するため、従来の光学ガラスにかえて合成石英ガラスやCaF<sub>2</sub>(萤石)等のフッ化物単結晶を用いることが提案されている。ステッパーに搭載される光学系は多数のレンズの組み合わせにより構成されており、たとえレンズ一枚当たりの透過率低下量が小さくとも、それが使用レンズ枚数分だけ積算されてしまい、照射面での光量の低下につながるため、素材に対して高透過率化が要求されている。また、使用波長が短くなるほど、屈折率分布のほんの小さなムラによってでも結像性能が極端に悪くなる。

【0004】 このように、紫外線リソグラフィー用の光学素子として用いられる石英ガラスには、紫外線の高透過性と屈折率の高均質性が要求されている。しかし、通常市販されている合成石英ガラスは、均質性、耐紫外線性を始めとする品質が不十分であり、前述したような精密光学機器に使用することはできなかった。このため、

これまでに均質化のための二次処理（特公平03-17775, 特開昭64-28240）や、加圧水素ガス中の熱処理による耐レーザ性の向上（特開平03-109233）が提案されている。

【0005】これらの方法は、一旦、石英ガラスを合成した後、光学的性能を向上させるために二次的な処理を施す方法である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】石英ガラスに紫外領域の光が作用すると、E'センターと呼ばれる 5.8eV の吸収帯が現れ紫外領域の透過率が著しく低下する。ここに水素分子が存在すると、E'センターを水素分子がターミネートし、紫外領域での石英ガラスの透過率低下量を激減させることができるという報告がある（米国特許第 5 0 8 6 3 5 2 号）。

【0007】この様に石英ガラス中における水素分子は、その紫外線耐久性を著しく向上させる効果がある。しかしながら、前述のような従来の技術では、石英ガラス中に水素分子を導入するために、一旦、石英ガラスを合成した後に再び熱処理（水素処理等）を加えなければならないという問題がある。すなわち、この方法であると水素分子の導入まで熱を少なくとも 2 回加えることになる。それ故、生産性が低下し、最終生産物がコストアップする等の問題がある。また、二次処理で水素分子を導入するためには水素雰囲気中で処理を行わねばならず、発火・爆発等の危険性も伴う。さらに、不純物の混入、高温での加圧熱処理で還元雰囲気に曝すことによる、新たな吸収帯や発光帯の発生という問題もあった。

【0008】加えて、近年、光リソグラフィー技術に用いるレンズ径が大きくなるにつれ、二次処理で水素分子を大口径の石英ガラス光学部材に均一に導入するには、拡散係数から考えてもかなりの長時間を有する。さらに、紫外線リソグラフィー用のレンズとして用いることを考えた場合、最もエネルギー密度が高くなるため、より高い水素濃度が必要となる中央部の水素濃度が周辺部に比較して低くなるという問題があった。

【0009】本発明は、これらの問題を解決し、紫外光照射による透過率低下を抑えるのに必要な量の水素分子を含有し、泡・異物・脈理・歪等含まず、光学的に均質で高透過率・紫外線耐久性を有する石英ガラスの製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決する為の手段】そこで本発明は、水素分子の導入を合成時に行うことにより二次処理が不要になることに着目し、鋭意研究を進めた。その結果、バーナの中心部に配置され Si 化合物ガスを噴出する原料用円状管の周りの燃焼ガスの割合を水素過剰にすることにより合成時に高濃度の水素分子が導入され、二次処理が不要になることがわかった。そして、さらに、最外部の燃焼用リング状管とその内部の燃焼用円状管から噴出させる燃

焼ガスの割合については、水素過剰雰囲気が強すぎると、合成される石英ガラスの透過率が低くなることがわかった。

【0011】よって、本発明においては、「最外部を除く複数の燃焼用リング状管から噴出させる酸素ガスおよび水素ガスの割合」を、理論当量比および「最外部の燃焼用リング状管とその内部の燃焼用円状管から噴出させる酸素ガスおよび水素ガスの割合」と比較して水素過剰とするものとした。あるいは、本発明においては、「最外部を除く複数の燃焼用リング状管から噴出させる酸素ガスおよび水素ガスの割合」を理論当量比と比較して水素過剰とし、「最外部の燃焼用リング状管とその内部の燃焼用円状管から噴出させる酸素ガスおよび水素ガスの割合」を理論当量比と比較して同等または酸素過剰とするものとした。

【0012】

【作用】前述したように、水素分子を導入する方法として、一般的には熱間等方圧プレス（HIP）や高温高圧雰囲気熱処理炉などによる二次処理を行うことが多い。この二次処理時に酸素欠乏型欠陥の生成や、Na 等不純物の混入により紫外光学材料として用いる場合に問題となる、新たなる吸収帯の生成やその処理温度範囲によっては失透などが起こり得る。

【0013】本発明の製造方法であれば、このようなデメリットがない。さらに、2 次処理では大口径な石英ガラス部材に水素を導入することが困難であるのに対し、本発明の製造方法であれば、合成時に水素分子を導入するため、石英ガラスの径によらず高濃度の水素分子濃度を保たせることができる。この様にして得られた石英ガラスインゴット中の水素分子濃度は、径方向では中心部において比較的なだらかな分布を持ち、周縁部に近くなるほど減少する、すなわち凸型の分布になる。凸型の水素分子濃度の分布をもつ石英ガラスであれば、紫外線リソグラフィー用の光学素子として用いた場合、最もエネルギー密度が高い中心部においても紫外線耐久性が保たれる。

【0014】以下に合成により水素を合成する機構を説明する。合成時における石英ガラス中への水素分子の溶解過程はよく解ってはいないが、キャリアガスと共に噴射された Si 化合物（原料）ガスが加水分解されて微粒子（石英ガラス粉）状になる際に、ある割合の水素分子を巻き込みながらガラス化されると推測される。それ故、中心部により近い部分が水素過剰であれば、石英ガラス中に水素分子が溶け込む確率が高くなり水素分子濃度は高くなるはずである。この様な方法により高濃度の水素分子を含有させることで、汚染や危険性を考慮せずとも紫外線耐久性を向上させることができ可能になる。しかしながらこの方法において、最外部の燃焼ガス（支燃性ガスと助燃性ガス）の割合を水素過剰にすることだけは得策ではない。この部位は、他の部位に比べガス流量が非

常に多いため水素過剰・酸素欠乏雰囲気になり易く、この様な条件で合成することによりSi-Si等の酸素欠乏型欠陥が生成してしまい、逆に225nm以下の透過率低下を招いてしまうからである。

【0015】本発明の石英ガラスの製造方法により製造される石英ガラスであれば、屈折率分布に関して光リソグラフィー用光学素子として直接光学性能に影響する光学的な物性を満足する。石英ガラスの屈折率分布を細かく見ると、パワー成分、アス成分、回転対称成分、傾斜成分、ランダム成分等に分離でき、それぞれが重なりあって全体の屈折率分布を形成している。そして、これらの各成分が光学性能に及ぼす影響はそれぞれ異なっている。

【0016】波面収差のRMS値（パワー成分補正後）は、光学性能に直接影響を与える成分のみを表している。パワー成分補正後としたのは、パワー成分は曲率半径の誤差と同一であり、例えばレンズとして用いる場合であればレンズの曲率により補正が可能であり、レンズの空気間隔によっても容易に補正が可能であるため、光学系に使用した場合に像質に直接影響を及ぼさないからである。

【0017】本発明の製造方法によれば、具体的には、波面収差のRMS（二乗平均平方根）値がパワー成分補正後に0.02λ以下、光軸方向の屈折率の均質性がパワー成分補正なしで $\Delta n \leq 2 \times 10^{-6}$ 、入射光軸を含む断面の屈折率分布が極値がひとつで中央対称、複屈折 $\leq 2\text{nm/cm}$ であるような石英ガラスが、それぞれ得られる。また、\*

\* 石英ガラス中のどの部位においても365nm、248nm、193nmにおいて10mm内部透過率が99.9%を超える石英ガラスが得られる。この様な石英ガラスは未だ知られていないかった。

【0018】また、KrFエキシマレーザを400mJ/cm<sup>2</sup>·pulseで $10^6$ pulse照射した後、248nmにおける10mm内部透過率が99.9%を超える石英ガラス、あるいは、ArFエキシマレーザを100mJ/cm<sup>2</sup>·pulseで $10^6$ pulse照射した後、193nmにおける10mm内部透過率が99.9%を超える石英ガラスが得られる。これは、本発明によって得られる石英ガラスの水素濃度がいずれの場所においても $5 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>3</sup>以上であり、中央部の方が周辺部より高い水素濃度を持つからである。このような石英ガラスは、紫外線照射により生成する欠陥が生じにくく、紫外線リソグラフィー用光学素子としての耐久性を満足する。

【0019】なぜならば、本発明の石英ガラスの製造方法においては、これらの光学性能に悪影響を及ぼす合成後の2次処理を必要としないためである。これらの石英ガラスは、紫外線リソグラフィー用光学素子としての使用に適している。

#### 【0020】

【実施例】本発明における実施例を以下に記す。表1及び表2に、実施例および比較例の石英ガラスの製造条件および物性を示す。また、表3は、表1、表2中の符号（○、△、×）を説明するものである。

#### 【0021】

【表1】

サンプルNo.	1	2	3	4	5	6
配 内 ガ ス 量 種 類 (g/L)	H <sub>2</sub> 70.0	H <sub>2</sub> 70.0	H <sub>2</sub> 70.0 O <sub>2</sub> 19.8	O <sub>2</sub> 19.8	O <sub>2</sub> 19.8	O <sub>2</sub> 19.8
内 ガ ス 流 量 (ml/min)	O <sub>2</sub> 19.8	O <sub>2</sub> 19.8	O <sub>2</sub> 19.8 H <sub>2</sub> 70.0	H <sub>2</sub> 70.0	H <sub>2</sub> 70.0	H <sub>2</sub> 70.0
キャリアガス種	O <sub>2</sub> 136.4	O <sub>2</sub> 149.6	O <sub>2</sub> 84.8 H <sub>2</sub> 300.0	H <sub>2</sub> 300.0	H <sub>2</sub> 147.4	O <sub>2</sub> 151.8
キャリアガス流量 (ml/min)	H <sub>2</sub> 310.0	H <sub>2</sub> 340.0	H <sub>2</sub> 300.0 H <sub>2</sub> 300.0	H <sub>2</sub> 335.0	H <sub>2</sub> 345.0	
原料流量 (g/min)	SiCl <sub>4</sub> 10	SiHCl <sub>3</sub> 10	SiCl <sub>4</sub> 10	SiCl <sub>4</sub> 10	SiCl <sub>4</sub> 10	SiCl <sub>4</sub> 10
複屈折率	○	○	×	○	○	○
光 軸 方 向	$\Delta n$ ○	$\Delta n$ ○	$\Delta n$ ×	$\Delta n$ △	$\Delta n$ △	$\Delta n$ △
RMS	○	○	△	△	△	△
傾斜成分	○	○	○	○	△	△
屈折率分布 光軸 垂直向	$\Delta n$ ○	$\Delta n$ ○	$\Delta n$ ○	$\Delta n$ ○	$\Delta n$ △	$\Delta n$ ○
水素分子濃度 ( $\times 10^{17}$ 個/cm <sup>3</sup> )	41	31	69	3.5	0.78	0.62
透 過 率	365nm(%) >99.9	365nm(%) >99.9	365nm(%) >99.9	365nm(%) >99.9	365nm(%) >99.9	365nm(%) >99.9
前	248nm(%) >99.9	248nm(%) >99.9	248nm(%) >99.9	248nm(%) >99.9	248nm(%) >99.9	248nm(%) >99.9
中	193nm(%) >99.9	193nm(%) >99.9	193nm(%) 99.1	193nm(%) >99.9	193nm(%) >99.9	193nm(%) >99.9
後	193nm(%) >99.9	193nm(%) >99.9	193nm(%) 99.2	193nm(%) 99.4	193nm(%) 98.0	193nm(%) 96.5
吸 收 率	黑灯前(eV) 無	黑灯前(eV) 無	黑灯前(eV) 7.1	黑灯前(eV) 無	黑灯前(eV) 無	黑灯前(eV) 無
	黑灯後(eV) 無	黑灯後(eV) 無	黑灯後(eV) 5.8, 7.1	黑灯後(eV) 5.8	黑灯後(eV) 5.8	黑灯後(eV) 5.8

【0022】

50 【表2】

サンプルNo.	7	8	9	10	11
配管内ガス流量 量 (mln)	11 H <sub>2</sub> 45.0	H <sub>2</sub> 90.0	O <sub>2</sub> 18.8	O <sub>2</sub> 17.8	H <sub>2</sub> 45.0
	12 O <sub>2</sub> 18.2	O <sub>2</sub> 39.6	H <sub>2</sub> 45.0	B <sub>2</sub> 60.0	O <sub>2</sub> 13.2
	13 H <sub>2</sub> 90.0	H <sub>2</sub> 90.0	O <sub>2</sub> 52.8	O <sub>2</sub> 52.8	H <sub>2</sub> 90.0
	14 O <sub>2</sub> 39.6	O <sub>2</sub> 28.4	H <sub>2</sub> 120.0	H <sub>2</sub> 120.0	O <sub>2</sub> 39.6
	15 O <sub>2</sub> 180.6	O <sub>2</sub> 181.4	O <sub>2</sub> 118.8	O <sub>2</sub> 228.6	O <sub>2</sub> 158.8
	16 H <sub>2</sub> 385.0	H <sub>2</sub> 495.0	H <sub>2</sub> 270.0	H <sub>2</sub> 515.0	H <sub>2</sub> 458.0
キャリアガス種	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
キャリアガス量 (mln)	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
原料流量 (g/min)	SiCl <sub>4</sub> 20				
複屈折率	○	○	○	○	×
屈折率分布 測定装置	光軸 方向	△n	○	△	△
	RMS	○	○	△	○
	傾斜成分	○	○	○	○
	光軸 垂直方向	△n	○	○	○
水素分子濃度 (x10 <sup>17</sup> 個/cm <sup>3</sup> )	28	15	4.8	<0.1	42
透過程	285nm(X)	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9
	248nm(X)	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9
	193nm(X)	>99.9	>99.9	>99.9	99.0
	248nm(X)	>99.9	>99.9	99.8	99.8
	193nm(X)	>99.9	>99.9	99.7	99.4
	照射前(eV)	無	無	無	7.1
照射後(eV)	無	無	5.8	5.8	5.8, 7.1

【0023】

\* \* 【表3】

		○	△	×
複屈折率		0~1 nm/cm	1~2 nm/cm	>2nm/cm
光軸 方向	△n x10 <sup>8</sup>	0~1	1~2	>2
	RMS x10 <sup>4</sup> λ	0~100	100~200	>200
	屈折率傾斜成分 △n x10 <sup>8</sup> /cm	0~5	5~10	>10
	光軸垂直方向 △n x10 <sup>8</sup>	0~2	2~4	>4

【0024】【実施例1】高純度石英ガラスインゴットは、原料として高純度の珪素の塩素化合物ガスを用い、図2及び図3に示すような石英ガラス製多重管バーナにて酸素ガス及び水素ガスを表1に示すような配置・流量にして燃焼させ、中心部から原料ガスをキャリアガスで希釈して噴出させる、いわゆる酸水素炎加水分解法あるいはダイレクト法と呼ばれる方法により合成した。合成の際、ガラスを積層させる不透明石英ガラス板からなるターゲットを一定周期で回転及び揺動させ、更に降下を同時にすることによりインゴット上部の位置を常時バーナから同距離に保った（特願平05-22293、特願平05-22294参照）。このようにして複数個のインゴットを合成した。これらのインゴット（φ160~500mm, L 800~1200mm）から、インゴットの回転中心と一致させる様に、円板状のテストピース（φ150~450mm, t 50mm）を50~100mm毎に水平に切り出した。それぞれのサンプルについ

て、高圧水銀灯下において脈理の測定、複屈折測定装置による歪の測定、及びHe-Neレーザ干渉計を用いオイルオンプレート法により光軸方向及び光軸垂直方向における屈折率分布の測定を行った。さらに、屈折率の傾斜成分を測定するため、その円板をはさむ外側からプリズム形状のテストピースを取り、最小偏角法で屈折率の絶対値を測定した。これら切り出したバルク体の上層部をH 30×L 150×t 10mmの寸法に切断し、側面四面研磨を施し水素分子濃度測定用試料片とした。また、残りをφ60×t 10mm（5mmのオリエンテーションフラット付き）の寸法に切断し、両面及び側面の三面研磨を施し水素分子濃度測定、透過率測定及びエキシマレーザ照射用試料片とした（図6参照）。

【0025】水素分子濃度の測定は、レーザラマン分光度計により行った。定量は、サンプルを試料台にセットした後、Ar<sup>+</sup>レーザ（出力 800mW）を照射した時に発

生するサンプルと直角方向のラマン散乱光のうち、 $800\text{ cm}^{-1}$  と  $4135\text{ cm}^{-1}$  の強度を測定し、その強度比をとることにより行った(V. S. Khotimchenko et al., J. Appl. Spectrosc., 46, 632-635(1987))。

【0026】透過率は、サンプルの  $10\text{ mm}$  厚における内部透過率を測定した。その測定は、近赤-可視-紫外用ダブルビーム分光光度計を用い、リファレンス側に厚さ  $2\text{ mm}$  のサンプルを、測定側に厚さ  $12\text{ mm}$  のサンプル（両者共に同じロットからサンプリングしたもの）をセットすることにより行った。このようにすることにより、サンプル内での多重反射成分及び表面反射成分が取り除かれ、 $10\text{ mm}$  厚における内部透過率が測定できる。この際、分光光度計の精度を高めるために、厚さを変えた石英ガラス標準サンプル( $1\text{ mm}$ ~ $28\text{ mm}$ )で、測定波長で厚みによる透過率変化が起こらないように調整した（特願平5-211217）。

【0027】また、エキシマレーザ照射は、照射用試料片に対して KrF エキシマレーザ ( $248\text{ nm}$ ) 及び ArF エキシマレーザ ( $193\text{ nm}$ ) を用い、前者についてはエネルギー密度  $400\text{ mJ/cm}^2 \cdot \text{pulse}$  で  $1 \times 10^6\text{ pulse}$  まで、後者についてはエネルギー密度  $100\text{ mJ/cm}^2 \cdot \text{pulse}$  で  $1 \times 10^6\text{ pulse}$  まで照射を行った。ここで諸物性を測定するために用意されたサンプルは、表1に記載したサンプル1, 2である。

【0028】その結果、サンプル1では  $4.1 \times 10^{18}\text{ 個/cm}^3$  の非常に多量の水素分子が石英ガラス塊内に溶存していた。原料を四塩化珪素ではなく、トリクロロシランを用いて合成（サンプル2）しても、若干少くはなるが  $3.1 \times 10^{18}\text{ 個/cm}^3$  の水素分子が溶存していた。これらいずれのサンプルにおいても屈折率分布について中央対称であった。また、屈折率分布においても光軸方向・光軸垂直方向いずれにおいても良好な結果が得られた。さらに、 $248\text{ nm}$ ,  $193\text{ nm}$  における透過率も 99.9% 以上であり、エキシマレーザ照射試験後の透過率も、サンプル1, 2共に 99.9% 以上であった。

【0029】【比較例1】ここで用意したサンプルは表1のサンプル3~6である。サンプル3は水素キャリアで最外部の燃焼ガスにおける酸水素比を同心円状多重管の酸水素比より水素過剰にし、サンプル4は酸素キャリア、サンプル5はヘリウムキャリア、サンプル6はアルゴンキャリアにし、同心円状のガス放出管から噴出させるガスを酸水素比: 0.44 にすることにより合成したものである。サンプル3では実施例1のものよりさらに約 1.7倍も多い水素分子を溶存させることができたが、真空紫外側に吸収帯も存在し  $193\text{ nm}$  の初期透過率が悪かった。エキシマレーザ照射試験では、初期に透過率低下が認められるためエキシマレーザ照射後の透過率、特に ArF 波長における照射後の透過率が悪かった。サンプル4については、初期に吸収帯も存在せず透過率も良好であったが、水素分子濃度は  $3.5 \times 10^{17}\text{ 個/cm}^3$  と少なかった。また、 $\Delta n$ , RMS に若干の悪化が認められたもの

の、比較的良い値が得られた。エキシマレーザ照射試験において、照射後の透過率は KrF, ArF 波長共にわずかに低下が見られた。サンプル5, 6では初期に吸収帯も存在せず初期透過率も良好であったが、水素分子濃度は非常に少なく  $1 \times 10^{17}\text{ 個/cm}^3$  以下であったため、エキシマレーザ照射試験では、両サンプル共に照射後の透過率が KrF, ArF 共に非常に悪くなっていた。 $\Delta n$ , RMS については、若干の悪化が認められたものの、比較的良い値が得られた。

【0030】【実施例2】図4及び図5のバーナに変え、合成実験を行った（サンプル7, 8）。合成方法は表2に示した通りである。サンプルは、二、三重管目から流出する酸水素のガス比を 0.293 にしたもの（サンプル7），四、五重管目から流出する酸水素のガス比を 0.293 にしたもの（サンプル8）である。実施例1と同様の条件で各種物性測定を行った。両サンプル共、サンプル1に比べ若干少ない水素分子濃度ではあったものの、 $10^{18}\text{ 個/cm}^3$  以上溶存していた。サンプル7, サンプル8 双方共に屈折率分布についても中央対称であった。また、両サンプル共  $\Delta n$ , RMS も良好であり、初期透過率及びエキシマレーザ照射試験後における透過率も KrF, ArF 共に 99.9% 以上を保っていた。

【0031】【比較例2】図4及び図5のバーナを用いて酸素キャリアで合成実験を行った（サンプル9, 10）。これらのサンプルについての諸物性は、以下の通りであった。屈折率分布については中央対称であったものの、 $\Delta n$  や RMS についてはサンプル7, 8 に比べ若干悪化していた。また、水素分子濃度もサンプル9で  $4.3 \times 10^{17}\text{ 個/cm}^3$ 、サンプル10で検出下限以下 ( $< 10^{16}\text{ 個/cm}^3$ ) とサンプル7 やサンプル8 に比べ格段に小さくなっていた。初期透過率はいずれも 99.9% 以上であったがエキシマレーザ照射試験後の測定値では、KrF, ArF 共に低下が見られた。また、水素キャリアで最外部の燃焼ガスにおける酸水素比を同心円状多重管の酸水素比より水素過剰にして合成したサンプル（サンプル11）についても測定を行った。これについては実施例2のサンプル7, 8 よりさらに約 1.6, 2.7 倍も多い水素分子を溶存させることができたが、真空紫外側に吸収帯も存在し  $193\text{ nm}$  の初期透過率が悪かった。エキシマレーザ照射試験では、初期に透過率低下が認められるためエキシマレーザ照射後の透過率、特に ArF 波長における照射後の透過率が悪かった。また  $\Delta n$ , RMS については悪化する傾向にあった。

【0032】【実施例3】実施例1のサンプル1の石英ガラスから、インゴット外形から幾何学的中央部を維持しながら加工して得られた石英ガラス光学部材を使用して、ArF エキシマレーザを光源とした投影レンズを作成したところ、所望の設計性能を満足することが確認できた。これにより  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  以下の解像力を有し、実用上十分な平坦性を持つ集積回路パターンを得ることができ

II

た。さらに、長時間光学性能が劣化せず維持されることが確認された。

[0 0 3 3]

【発明の効果】以上のように、「最外部を除く複数の燃焼用リング状管から噴出させる酸素ガスおよび水蒸ガスの割合」を、理論当量比および「最外部の燃焼用リング状管とその内部の燃焼用円状管から噴出させる酸素ガスおよび水蒸ガスの割合」と比較して水蒸過剰とすること、あるいは「最外部を除く複数の燃焼用リング状管から噴出させる酸素ガスおよび水蒸ガスの割合」を理論当量比と比較して水蒸過剰とし、「最外部の燃焼用リング状管とその内部の燃焼用円状管から噴出させる酸素ガスおよび水蒸ガスの割合」を理論当量比と比較して同等または酸素過剰とすることにより、さらに好ましくは水蒸キャリアにすることにより、汚染やコストアップ要因となる二次処理をすること無しに高均質かつ高い紫外線透過性および紫外線耐性を持つ合成石英ガラスを得ることができ、それにより大口径石英ガラス光学部材を得ることができた。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例で述べた透過率測定結果の一例である。

【図2】 石英ガラス合成時に使用したバーナの外観図である。

12

【図3】 図2の矢印方向からの矢視図であり、図中の番号は表1の配管内ガス種類及び流量の番号に対応する。

【図4】 石英ガラス合成時に使用したバーナの外観図である。

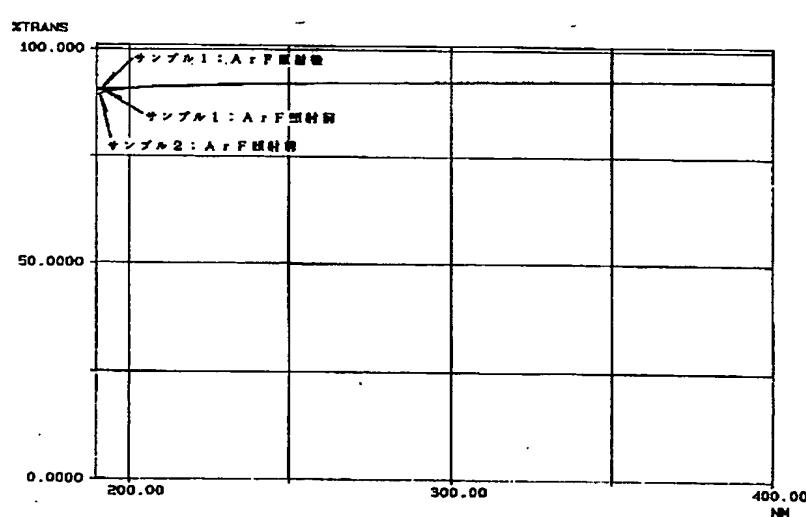
【図5】 図4の矢印方向からの矢視図であり、図中の番号は表2の配管内ガス種類及び流量の番号に対応する。

【図6】 石英インゴットからサンプルを切り出す時の  
10 フローチャートである。

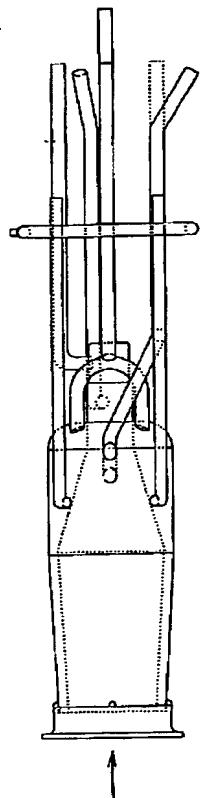
## 【符号の説明】

- 1 …水素ガス或いは酸素ガス噴出口
- 2 …酸素ガス或いは水素ガス噴出口
- 5 …酸素ガス噴出口
- 6 …水素ガス噴出口
- 7 …キャリアガス+原料ガス噴出口
- 1 1 …水素ガス或いは酸素ガス噴出口
- 1 2 …酸素ガス或いは水素ガス噴出口
- 1 3 …水素ガス或いは酸素ガス噴出口
- 1 4 …酸素ガス或いは水素ガス噴出口
- 1 5 …酸素ガス噴出口
- 1 6 …水素ガス噴出口
- 1 7 …キャリアガス+原料ガス噴出口

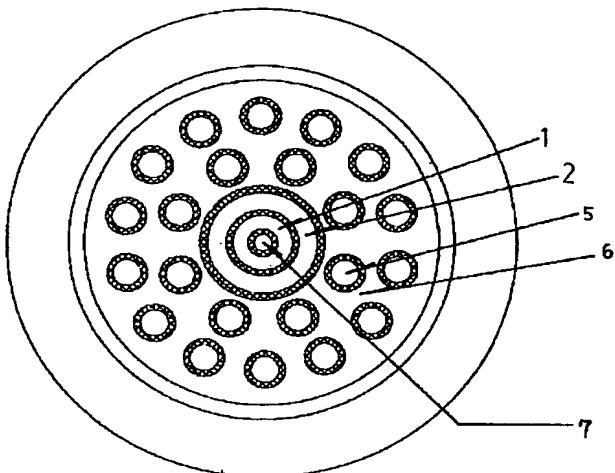
【圖 1】



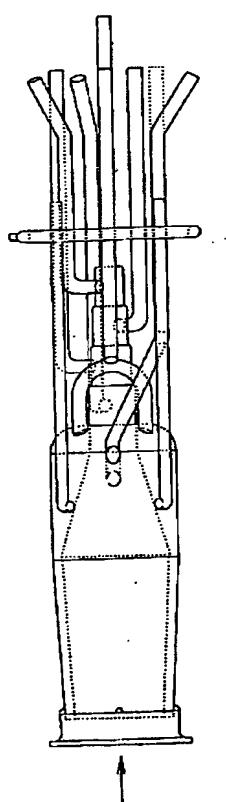
【図2】



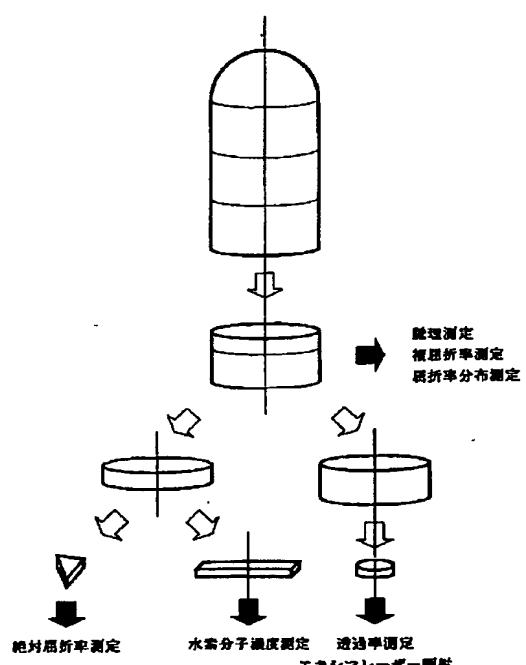
【図3】



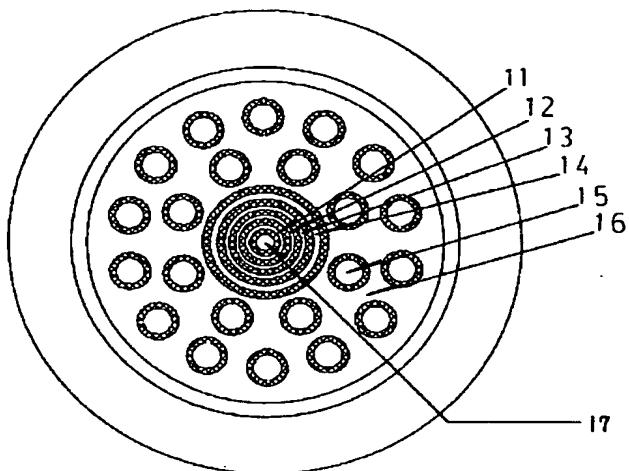
【図4】



【図6】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 平岩 弘之  
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株  
式会社ニコン内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-187684

(43) Date of publication of application : 25.07.1995

(51) Int.CI.

C03B 8/04  
C03B 20/00

(21) Application number : 05-330740

(71) Applicant : NIKON CORP

(22) Date of filing : 27.12.1993

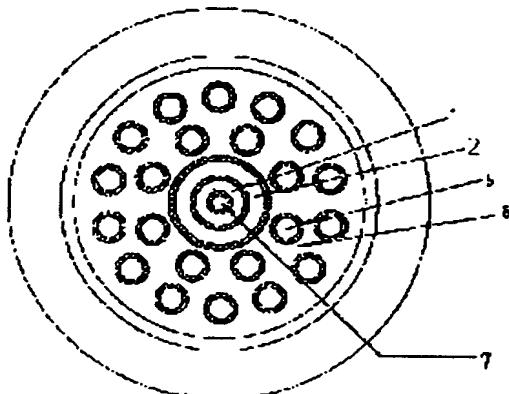
(72) Inventor : FUJIWARA MASASHI  
KOMINE NORIO  
JINBO HIROKI  
HIRAIWA HIROYUKI

## (54) PRODUCTION OF QUARTZ GLASS AND QUARTZ GLASS MADE BY THE SAME

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide quartz glass having high uniformity and high ultraviolet transmittance and ultraviolet resistance by adjusting a ratio between gaseous oxygen and gaseous hydrogen jetted from combustion annular pipes and combustion circular pipes of a prescribed burner.

**CONSTITUTION:** A raw material circular pipe 7 for jetting gaseous Si compounds is arranged in the central part, and plural combustion annular pipes 1 or 2 for jetting gaseous O<sub>2</sub> and gaseous H<sub>2</sub> and combustion circular pipes 5 for jetting gaseous O<sub>2</sub> are concentrically arranged around the pipe 7 to provide a multiple pipe burner made of quartz glass. Next, a ratio between gaseous O<sub>2</sub> and gaseous H<sub>2</sub> jetted from plural annular pipes 1 or 2 except the outermost one is taken as the theoretical equivalent one, and the ratio is compared with a ratio between gaseous O<sub>2</sub> and the gaseous H<sub>2</sub> jetted from the pipes 5 inside the outermost annular pipe 1 or 2, and each gas is jetted from the burner so that hydrogen may be in excess. Then, quartz glass powder is deposited on a target and vitrified to form an ingot, allowing quartz glass to be produced.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3120647

[Date of registration] 20.10.2000